第29卷 第5期 材料研究学报 Vol. 29 No. 5
2015年5月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH May 2015

$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶态及部分晶化态合金的磁性*

杨红旺 沈莹莹 张 鹏 王瑞春 李荣德

(沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110870)

摘 要 用振动样品磁强计测量了急冷态的$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$完全非晶态和不完全非晶态的磁性。结果表明, 两种合金的磁化曲线均过原点并穿过一、三象限, 没有剩磁和矫顽力。该合金完全非晶态和不完全非晶态的磁性均为顺磁性与抗磁性的叠加。对曲线线性部分进行拟合后得到磁化率, 完全非晶的磁化率为2.41×10^{-4}, 而不完全非晶的磁化率是2.73×10^{-4}, 可见不完全非晶更容易磁化。将完全非晶合金在330℃和390℃退火处理后的磁性测试结果表明, 随退火温度的提高合金的线性部分磁化率由2.53×10^{-4}提高到2.81×10^{-4}, 即在390℃退火的合金更容易磁化。

关键词 金属材料, 非晶合金, 铝合金, 磁性, 晶化

分类号 TM271 文章编号 1005-3093(2015)05-0389-05

Magnetisms of Fully Amorphous and Partially Crystallized Amorphous $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ Alloys

YANG Hongwang** SHEN Yingying ZHANG Peng WANG Ruichun LI Rongde

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51171119, Natural Science Foundation of Liaoning Province No. 2013020084, Liaoning Higher Education Youth Talent Scholar Fostering Project No. LJQ2014015, and Project of Shenyang Bureau of Science and Technological Development No. 1091177-1-00.

Manuscript received December 17, 2014; in revised form January 5, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)25496301, E-mail: hwyang@sut.edu.cn

ABSTRACT Magnetic characteristics of the as-quenched fully and partially amorphous $Al_{85}Ni_5Y_4Fe_2Co_2$ alloy were measured by VSM (vibrating sample magnetometer). The results show that the magnetization curves of the two alloys pass the origin of coordinates and extend through the first and the third quadrants, no remanence and coercivity were observed. The magnetism of the fully and partially amorphous alloys is all a combination of paramagnetism and diamagnetism. The magnetic susceptibility of the fully amorphous alloy is 2.41×10^{-4} and that of the partially amorphous alloy is 2.73×10^{-4}. The magnetisms of the alloys annealed at 330℃ and 390℃ were also tested respectively. The magnetic susceptibility of the linear portion of the magnetization curve increases from 2.53×10^{-4} to 2.81×10^{-4} as the annealing temperature rises from 330℃ to 390℃. The hybrid microstructures of the alloys may account for the evolution of the corresponding magnetisms.

KEY WORDS metallic materials, amorphous alloy, Al alloy, magnetism, crystallization

1967年Fe-P-C[1]非晶态合金问世, 拉开了铁基非晶磁性材料的制备和应用序幕。与传统硅钢片相比, Fe基非晶合金的铁损极低, 70年代美国率先将其用作变压器铁芯。1988年, Yoshizana等[2]发现, 加入适量Cu和Nb的Fe-Si-B非晶合金在适当温度晶化退火后, 纳米晶均匀分布在非晶基体中。该纳米晶合金具有优良的软磁性能, 其饱和磁化强度Bs高达1.24T。这更引起了各国学者对非晶磁性材料的广泛关注和研究。后来人们又发现, Co基[3]非晶合金也具有优良的软磁性能, 且具有较高的磁导率[3], 可用来制作传感器和小型感应器件。而当Fe基非晶合金中加入Co(20%)元素后, 合金的饱和磁感应强度可达1.8T[4]。与传统的磁性材料相比, 非晶态磁

* 国家自然科学基金51171119, 辽宁省自然科学基金2013020084, 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划LJQ2014015和沈阳科技局发展项目1091177-1-00资助。

2014年12月17日收到初稿; 2015年1月5日收到修改稿。

本文联系人: 杨红旺

性材料没有晶界、位错等阻碍磁畴壁的移动, 材质均匀, 减少了磁噪声; 一些非晶态磁性材料高矩形比(B_r/B_s高达0.9[4])降低了材料达到饱和磁感应强度所需要的磁场强度, 表现出高的磁导率和低的矫顽力, 降低了磁滞损耗。鉴于非晶及纳米晶复合磁性材料的诸多优异性能, 人们已经将其应用在诸多领域中, 如节能型配电变压器, 高效磁阻电机, 磁压缩激光器, 手机中的磁阻抗传感器及一些高精密形状复杂的磁性器件等[5-8]。

在20世纪80年代初期, 有研究者开展了磁场对非晶态合金热稳定性及晶化行为影响的研究工作, 发现强磁场可改变Bi、Yb、Ca等非晶薄膜的晶化温度[9]。近年来, 磁场影响非晶态合金晶化的工作主要集中在铁磁性非晶合金上, 如Fe基[10]、Co[11]基、Nd[12]基等。交流磁场促进铁磁性非晶合金的纳米晶化, 在非晶基体上析出弥散均匀分布的纳米晶[13]。铝基非晶合金主要组成为顺磁性的Al元素、铁磁性元素(Fe、Co、Ni)、增强铁磁性的稀土元素组成, 具有初晶型晶化的特征, 其磁性研究以及磁场对非晶合金晶化影响的研究具有重要的意义。

但是, 目前关于非晶磁性材料的研究都围绕Fe基、Co基及一些稀土基合金, 对Al基非晶的研究甚少。自上世纪80年代发现铝基非晶合金以来[14, 15], 铝基非晶合金的高强度、高硬度、良好的韧性及耐蚀性使其成为非晶合金领域的一个研究热点。铝基非晶合金部分晶化后析出纳米尺度的铝粒子, 弥散分布于非晶基体, 形成纳米晶/非晶复合材料, 使材料的强度进一步提高, 强度可达1500 MPa[16], 且保持良好韧性。有研究者发现, 强磁场可改变非晶合金的热稳定性及晶化行为。罗磊[17]研究发现, 在强磁场作用下$Al_{88}Y_7Fe_5$的晶化产物的形态发生了改变。为了进一步研究强磁场对铝基非晶合金的晶化行为的影响, 应该了解铝基非晶合金的在晶化过程中的磁性特点。鉴于此, 本文研究$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶合金在常温下非晶态及部分晶化态的磁性行为。

1 实验方法

实验用$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$母合金以高纯元素(Al: 高于99.999%, Ni: 高于99.9%, Y: 高于99.8%, Co: 高于99.8%, Fe: 高于99.9%)块体作为原始材料, 按照原子百分比配比后在电弧炉中熔炼。电弧熔炼炉采用钨电极、水冷铜坩埚, 并采用氩气保护, 熔炼室外部分由循环水冷却。为使合金成分均匀, 每个合金锭反复熔炼4-6次。用单辊熔体急冷法制备铝基非晶合金条带。样品在石英管中通过感应加热融化后在预先调整好的压差下由管嘴喷出, 在旋转的铜棍上形成薄带。

用Rigaku D/max2400衍射仪进行X射线衍射(XRD)分析, 采用Cu $K\alpha$射线源(λ=0.1542 nm), 扫描速度为4°/min。用Mettler DSC1分析非晶态合金样品的玻璃转变和晶化行为, 即差示扫描量热分析(DSC)。用纯Zn和纯In标准样品进行温度和热焓校准, 升温速率是40℃/min。用综合物性测量系统(PPMS)中的振动样品磁强计(VSM)测试磁性。

2 结果和讨论

2.1 实验结果

对不同辊速下制得的$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶合金进行XRD物相分析, 图1给出了两种不同辊速下所制备的急冷态条带的XRD图谱。从图1可以看出, 辊速为29 m/s时XRD图谱中大约在38°附近有一个漫散峰, 说明该辊速下制备的条带为完全非晶合金; 在辊速降到8 m/s所制条带的XRD图谱中发现, 在非晶漫散峰上叠加了一个尖锐的晶体峰以及几个其它的晶体衍射峰。使用Jade软件的分析结果表明, 这些晶体衍射峰全部对应铝晶体衍射峰。因此, 此辊速下所制备的合金并不是完全非晶合金, 而是非晶与纳米铝晶体的复合材料。

图2给出了急冷态的$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$合金的DSC曲线, 可见辊速为29 m/s制备的条带其玻璃转变温度是280℃, 晶化开始温度是292℃。曲线上的三个放热峰分别对应的是晶化过程的三个步骤。Gao[18]等已经证实, 在铝基非晶合金中第一步反应对应纳米铝晶体的形核与长大, 第二步对应纳米铝晶体的进一步长大, 而第三个晶化放热峰对应金属化

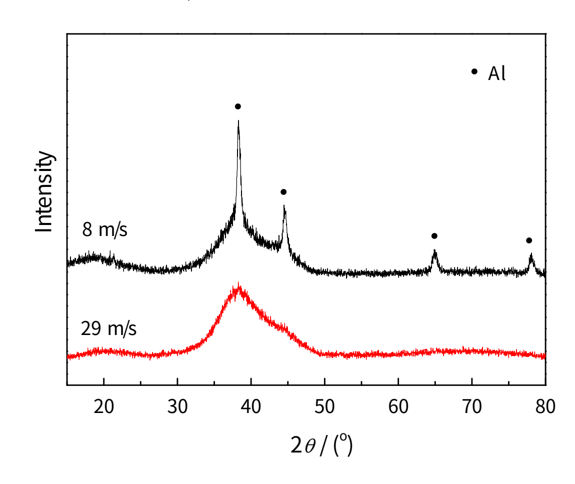


图1 急冷态$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$合金的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of the as-spun $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ ribbons

合物的生成及铝晶粒的长大与合并。辊速为8 m/s的条带DSC也有三个放热峰, 但是在第一个放热峰前看不到玻璃转变信号, 且放热峰较小, 说明该辊速下所制备的合金中已有晶体, 晶化过程不需要重新形核。

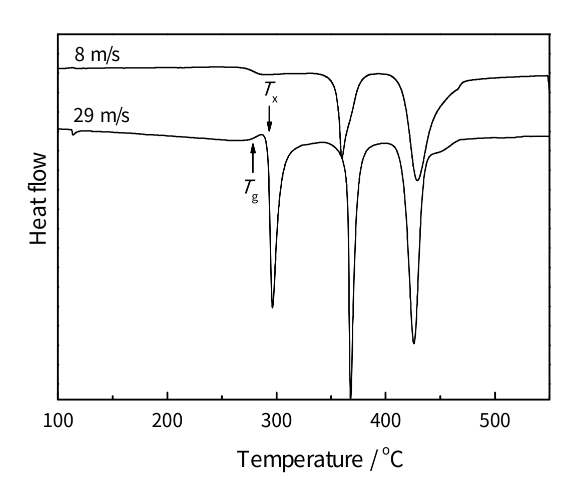


图2 $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$合金的升温DSC曲线

Fig.2 Continuous heating DSC curves of the as-spun $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ alloys

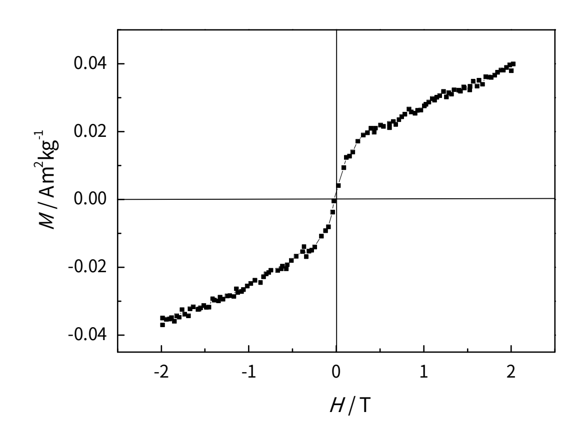


图3 完全非晶态$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_3Co_2$的磁化曲线

Fig.3 Magnetization curves of the fully amorphous $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ alloy

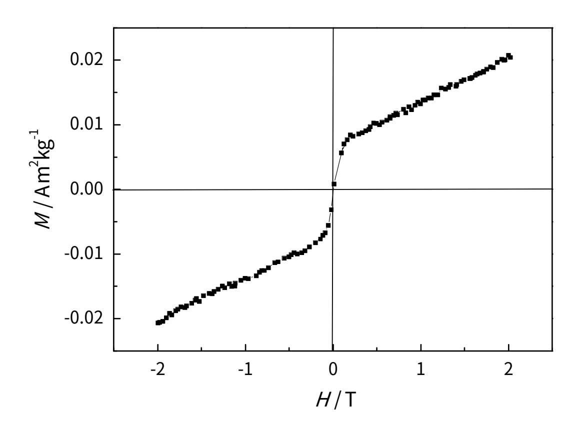


图4 部分晶化态$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$的磁化曲线

Fig.4 Magnetization curve of the partially amorphous $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ alloy

急冷态的两种非晶合金的磁化曲线, 如图3和4所示。图3给出了$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$完全非晶态样品的磁化曲线(M-H)图, 可见该曲线过原点, 即外加磁场撤去之后, 材料磁性也完全消失, 没有剩磁也没有矫顽力。且曲线经过一、三象限, 并呈非线性形状向Y轴两侧延伸, 在该磁场强度范围内没有磁饱和强度。图4给出了急冷态$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$部分非晶样品的磁化曲线图, 可见不完全非晶样品磁化曲线走势大致和完全非晶样品的相似, 都是过原点和一、三象限的曲线, 没有剩磁和矫顽力。不同的是, 曲线在磁场强度为0.15 T时出现一个拐点, 且在外加磁场强度相等时不完全非晶合金所对应的磁化强度明显降低。

为了探究两种不同状态下合金的磁性差别, 对$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$完全非晶态样品进行退火处理使其部分晶化, 然后再测试部分晶化后退火态样品的磁化曲线。退火温度分别选择为第一晶化反应温度结束后的330℃和第二晶化反应温度结束后的390℃。图5给出了$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ 330℃和390℃退火之后的XRD表征图, 可见两者析出相均为纳米铝晶体, 但随着退火温度的提高铝晶体衍射峰强度有所增强, 析出纳米铝的含量随退火温度的提高而增加。

图6和图7分别给出了退火330℃和390℃的$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$磁化曲线。在图6中, 当磁场强度在0.2 T左右时出现明显的拐点。在图7中, 当磁场强度在0.1 T附近就已出现拐点, 且当磁场强度大于此拐点值之后磁化强度不但没有饱和或增加, 反而是缓慢降低。

2.2 讨论

当铁磁性物质的矫顽力和剩磁都较小时, 即表

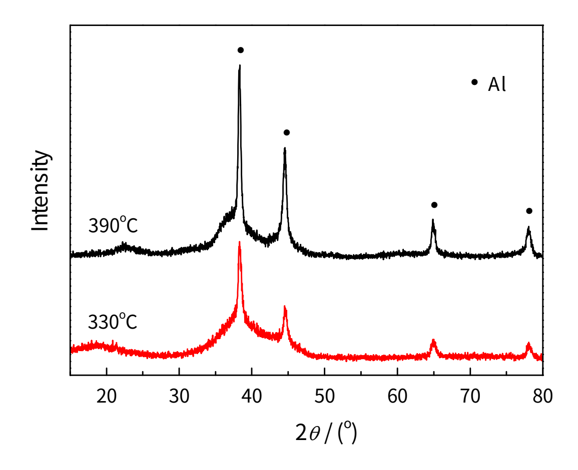
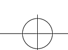


图5 $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$退火态的XRD谱

Fig.5 XRD profiles of the as-annealed $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ amorphous alloys



现出良好的软磁性时,其磁化曲线为过一、三象限的磁滞回线,且磁化强度随外磁场强度的增大而增大,最后当外加磁场达到一定阀值后磁化强度达到饱和;顺磁物质的磁化曲线与其相似,区别在于顺磁的磁化曲线过原点,即没有剩磁和矫顽力。顺磁性物质的磁化曲线则是过一、三象限且经过原点的直线,随外加磁场强度的增大磁化强度增大,没有饱和磁化强度;抗磁性物质的磁化率为负值,即磁化曲线是过二、四象限和原点的直线,没有饱和磁化强度。对比本文上述的四条曲线图可见,完全非晶态合金、急冷态的不完全非晶和330℃退火态的合金近似于顺磁性,而390℃退火态合金的磁化曲线却有别于上述提到的几种磁化曲线。观察图7发现,曲线有一个负值斜率,而只有抗磁性物质的磁化曲线才有负值斜率,所以推断此物质中出现了抗磁性结构,即该状态下的合金的磁性是顺磁与抗磁的结合。抗磁性结构只能在非晶基体或者是析出的晶体中存在。结合前面的XRD图谱可知,析出的晶体均为铝晶体,而铝晶体是顺磁性的。再结合图3中的曲线分析,完全非晶态合金的磁化曲线只是近似于顺磁性,并

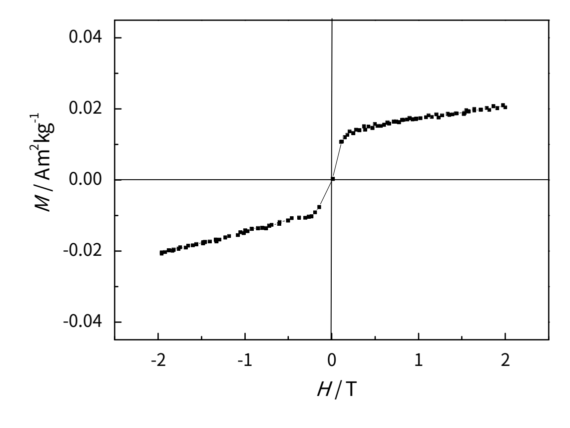


图6 $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ 在330℃退火后的磁化曲线

Fig.6 Magnetization curve of the $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ alloy annealed at 330℃

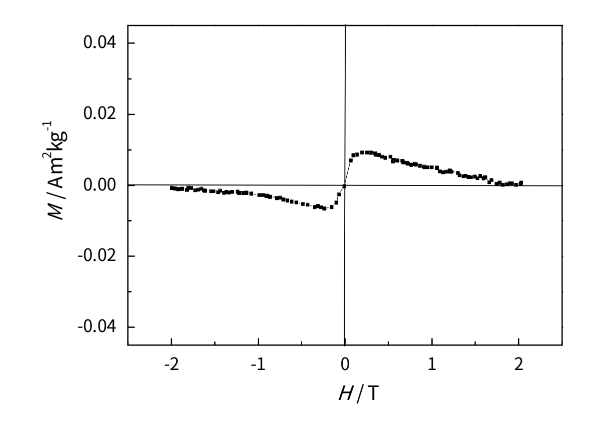


图7 $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ 在390℃退火后的磁化曲线

Fig.7 Magnetization curve of the $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$ alloy annealed at 390℃

不是严格的单一的顺磁化曲线,因此可推断抗磁性结构存在于非晶基体中。铝基非晶的初晶晶化产物为纳米铝和剩余的非晶基体,而此时的非晶基体与初始态的非晶基体结构并不完全相同。首先,优于纳米铝的析出使得基体中的溶质元素含量升高;同时,基体中溶质元素的分布存在明显的分布不均匀性,即纳米铝周围的溶质元素浓度远高于远离纳米铝颗粒的位置。纳米铝最近邻有Ni、Y、Fe、Co等元素的富集,这些元素可能与基体中的Al作用在此处形成未完全成相的抗磁性结构,而该结构由于未完全成相,在XRD曲线上观测不到。即此时$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$合金的磁性,是抗磁性和顺磁性的叠加。这就说明,四条曲线和传统的磁化曲线源于不相同的原因。

磁化率是表征物质磁性强弱的一个重要的参数。依次对上述四条曲线的线性部分拟合求得磁化率,完全非晶磁化率为2.41×10^{-4},而不完全非晶的磁化率是2.73×10^{-4},显然不完全非晶更容易被磁化。随着退火温度的提高合金的线性部分磁化率由2.53×10^{-4}增大到2.81×10^{-4},即退火390℃时合金更容易被磁化。这些曲线的磁化率数量级都较小,所以都是弱磁性,即不完全非晶与330℃退火态的合金不是超顺磁性,也不是软磁性,而是顺磁性与抗磁性的叠加。

为了进一步探究$Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶合金磁性和晶化行为之间的关系,分别计算了不同状态下的合金的晶化度(即晶体相的含量),晶化度是根据XRD图谱中的晶体衍射峰面积与总的衍射峰面积之比得出的,使用的公式为[19, , 20]

$$V_f = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

其中 V_f为晶化度,A_c为晶体衍射峰面积,A_a为非晶衍射峰的面积。衍射峰的面积是通过Origin软件分峰拟合之后得到的。

所得结果列于表1。可以看出,磁化率随晶化度(材料中的晶体相含量)的增加而提高。

对比四条曲线发现,四条曲线均由关于原点对称的近似线性部分和拐点之后的曲线部分组成。观察拐点之后的曲线部分发现,随着晶化度的增大曲线的斜率明显减小,并由正值变为负值。如前所述,该合金的磁性时由顺磁性和抗磁性叠加而成。说明在晶体逐渐析出的过程中抗磁性是显著增强的,即说明非晶基体含量越来越少这种抗磁性的结构却越来越多。但是这种抗磁性结构并未形成相,在XRD曲线上观测不到。



表1 不同状态下的合金磁化率及晶化度

Table 1 Susceptibility and crystallinity of different status of alloys

Status of alloys	Susceptibility of linear	Crystallinity
Completely amorphous	2.41×10^{-4}	0
Partially amorphous	2.73×10^{-4}	28.6%
330℃ annealed alloy	2.53×10^{-4}	24.8%
390℃ annealed alloy	2.81×10^{-4}	40.9%

3 结 论

1. $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$完全非晶合金及部分晶化后的合金磁性均为顺磁性与抗磁性的叠加。

2. $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶合金的磁化率随着晶体析出量的增多而增加, 表明纳米铝粒子含量的增多使其顺磁性增大。

3. $Al_{85}Ni_5Y_6Fe_2Co_2$非晶合金随着晶化度的增大其抗磁性越明显, 表明材料中非晶基体的量越来越少时这种抗磁性结构随之增多。

参 考 文 献

1 Duwez P, Lin S C H, Amorphous ferromagnetic phase in iron carbon phosphorus alloys, Applied Physics, **38**(10), 4096(1967)

2 Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K, New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, Journal of Applied Physics, **64**(10), 6044(1988)

3 Inoue A, Katsuya A, Multicomponent Co-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region, Materials Transactions, JIM, **37**(6), 1332(1996)

4 Hasegawa R, Advances in amorphous and nanocrystalline magnetic materials, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **304**, 187 (2006)

5 LI Zhihua, Recent development of Fe-based amorphous alloy used for power distribution transformers, Metallic Functional Materials, **7**(5), 16(2000)
(李志华, 配电变压器用铁基非晶合金最新进展, 金属功能材料, **7**(5), 16(2000))

6 XU Zewei, Application of new soft magnetic materials and new core constructions in electronic transformer, Metallic Functional Materials, **12**(1), 30(2005)
(徐泽玮, 新软磁材料和新磁芯结构在电子变压器中的应用, 金属功能材料, **12**(1), 30(2005))

7 LONG Yi, YE Rongjing, WAN Farong, LI Chunhe, Progress in research of magnetic glassy alloys, Metallic Functional Materials, **9**(4), 1(2009)
(龙 毅, 叶荣晶, 万发荣, 李春和, 磁性金属玻璃研究进展, 金属功能材料, **9**(4), 1(2009))

8 WANG Lijun, CHEN Chuanbiao, ZHANG Guoxiang, Amorphous core and magnetic pulse compression for a metal vapor laser, Metallic Functional Materials, **6**(2), 63(1999)
(王立军, 陈传彪, 张国祥, 磁压缩激光器与非晶微晶铁芯, 金属功能材料, **6**(2), 63(1999))

9 Häubler P, Baumann F, Crystallization of amorphous metal films within and without magnetic field, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, **38**(1), 43(1980)

10 Marín P, López M, Ruiz-González L, Magnetic field influence on nano-crystallization process of FeCoSiBCuNb alloys, Physics Applications and Materials Science, **203**(6), 1271(2006)

11 Kim C K, Microstructural evolution of amorphous cobalt-rich magnetic alloys during magnetic field annealing, Materials Science and Engineering B, **38**(1-2), 194(1996)

12 Wang Z Y, Xu H, Ni J S, Effect of high magnetic field on the crystallization of Nd2Fe14B/α-Fe nanocomposite magnets, Rare Metals, **25**(4), 337(2006)

13 ZHAO Tiemin, HAO Yunyan, XU Xiaorong, YANG Yuansheng, Effect of magnetic field treatment on crystallization and magnetic properties of melt-spun NdFeB powders, Chinese Journal of Materials Research, **12**(5), 558(1998)
(赵铁民, 郝云彦, 徐孝荣, 杨院生, 磁场热处理对NdFeB非晶快淬粉末的晶化与磁性的影响, 材料研究学报, **12**(5), 558(1998))

14 Inoue A, Ohtera K, Tsai A P, New amorphous-alloys with good ductility in Al-Y-M and Al-La-M(M=Fe, Co, Ni, Cu) systems, Japanese Journal of Applied Physics Part2-Letters, **27**(3), L280(1988)

15 He Y, Poon S J, Shiflet G J, Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum, Science, **241**(4873), 1640(1988)

16 Inoue A, Sobu S, Louzguine D V, Ultrahigh strength Al-based amorphous alloys containing Sc, Materials Research, **19**(5), 1593(2004)

17 LUO Lei, Effect of high magnetic field on the crystallization of Al-Y-Fe amorphous alloys, Master's Thesis, Shenyang University of Technology (2014)
(罗 磊, 稳恒强磁场对Al-Y-Fe非晶态合金晶化的影响研究, 硕士学位论文, 沈阳工业大学(2014))

18 Gao M C, Shiflet G J, Devitrification phase transformations in amorphous Al85Ni7Gd8 alloy, Intermetallics, **10**(11- 12), 1131 (2002)

19 Gloriant T, Gich M, Surinach S, Evaluation of the volume fraction crystallised during devitrification of Al-based amorphous alloys, Materials Science Forum, **343**, 365(2000)

20 Yang H W, Wen J, Quan M X, Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys, Journal of Non-Crystalline Solids, **355**, 235(2009)

